

THERMODYNAMICS
 YESTERDAY, TODAY,
 AND TOMORROW
 Part 1. Equilibrium
 thermodynamics

A. I. OSIPOV

Primary concepts and basic terms of thermodynamics are discussed. The 0th, 1st, 2nd and 3rd Principles that form the foundation of equilibrium thermodynamics developed at the end of the XIX and the beginning of the XX century are analyzed.

Обсуждаются основные понятия и язык термодинамики. Проанализированы нулевое, первое, второе и третье начала термодинамики, составляющие фундамент равновесной термодинамики, созданной в конце XIX и начале XX века.

© Осипов А.И., 1999

ТЕРМОДИНАМИКА ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА

Часть 1. Равновесная термодинамика

А. И. ОСИПОВ

Московский государственный университет
 им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

В 1906 году немецкий физикохимик В.Г. Нернст сформулировал свою знаменитую тепловую теорему, ставшую третьим началом термодинамики. Тем самым было завершено аксиоматическое построение классической термодинамики.

Логическая стройность равновесной термодинамики, основанной на четырех началах, породила мнение, что термодинамика уже доведена до своего окончательного завершения. Эту точку зрения целиком поддерживал Нернст, считавший, что развитие термодинамики закончилось. Такой взгляд не выдержал испытания временем. История науки свидетельствует, что всякая глубокая научная идея не может быть исчерпана до конца. Более того, сама идея развивается и обогащается по мере углубления наших знаний. Именно так обстоит дело с термодинамикой.

Теорема Нернста подвела итог развитию классической равновесной термодинамики. Этот этап термодинамики, который закончился вчера, сыграл выдающуюся роль в истории науки. Однако классический этап развития термодинамики кроме формулировки основных начал и анализа вытекающих из них следствий оставил нам в наследство программу действий, связанную прежде всего с необходимостью описания неравновесных процессов.

Первая часть этой программы выполнена сегодня на основе созданной в 30–40-х годах нашего столетия линейной неравновесной термодинамики. Задача завтрашнего дня термодинамики — создание феноменологической теории описания нелинейных неравновесных процессов.

Поверхностное знакомство с термодинамикой создает впечатление, что это простая наука. Такое впечатление обманчиво, глубины термодинамики начинают просматриваться только при внимательном рассмотрении. В связи с этим мы начнем с самых азов термодинамики.

ЧЕМ ЗАНИМАЕТСЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Классическая термодинамика — это область физики, которая занимается изучением общих свойств

макроскопических систем в равновесии, а также общих закономерностей при установлении равновесия. В этом кратком определении дважды повторяется слово “равновесие”. Такая назойливость не случайна.

Из всего многообразия макроскопических объектов, которые нас окружают или которые мы используем в повседневной жизни или работе, термодинамика изучает объекты только в состоянии термодинамического равновесия. Под состоянием термодинамического равновесия подразумевается состояние, в которое с течением времени рано или поздно приходит система, находящаяся при определенных внешних условиях и определенной постоянной температуре окружающих тел. При достижении термодинамического равновесия система забывает свою предысторию. Она помнит только то, что сохраняется в силу законов сохранения (в изолированной системе это суммарные энергия, импульс и масса). С этой точки зрения окружающий нас мир: мир животных, мир растений, мир неживой природы — представляют собой системы, не находящиеся в состоянии термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие есть некая абстракция. По отношению к окружающему нас миру это упрощенная модель. Тем не менее в огромном большинстве практически важных случаев она приводит к правильным результатам.

Термодинамика, как уже говорилось, изучает свойства равновесных состояний. А для равновесных состояний понятия времени не существует. Поэтому время в явном виде в термодинамику не входит. В этом смысле об обычной термодинамике говорят как о термостатике. (Термин “термодинамика” введен в литературу В. Томсоном (1854) и сменил первоначальное название этой дисциплины “механическая теория тепла”.) В образной форме это положение формулируется в виде изречения: “Термодинамика не знает времени”.

Термодинамика позволяет также сделать выводы об общих закономерностях процессов, происходящих при установлении равновесия. Эти выводы касаются направления необратимых процессов и их возможностей при данных условиях. Представим себе, например, полный сосуд, разделенный перегородкой на две равные части. Если одну из частей сосуда наполнить газом и разорвать перегородку, то в соответствии с термодинамикой газ должен равномерно заполнить весь сосуд. Процесс, при котором газ полностью перейдет из одной части сосуда в другую, термодинамика запрещает. Конечно, этот пример достаточно простой. Выводы и предсказания термодинамики оказываются куда более глубокими. Вспомним, например, утверждения термодинамики о невозможности вечного двигателя второго рода, которое в формулировке Планка гласит: “Невозможно построить периодически действующую ма-

шину, которая не производит ничего другого, кроме поднятия груза и охлаждения резервуара теплоты”.

Вместе с тем все выводы классической равновесной термодинамики о неравновесных процессах или неравновесных состояниях по-прежнему не включают времени. Утверждение о направлении процесса или запрете процесса не дает никакой информации о скорости процесса. Разработка общих методов термодинамического анализа неравновесных процессов и неравновесных состояний — это главная задача и содержание неравновесной термодинамики.

Термодинамика неравновесных необратимых процессов — это физическая теория макроскопического описания неравновесных процессов. Можно сказать, что только с возникновением термодинамики необратимых процессов термодинамика становится настоящей динамикой теплоты, а не термостатикой.

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ — ЯЗЫК ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика, как уже говорилось, занимается изучением свойств физических систем в состоянии равновесия. Термодинамическое равновесие — это новое понятие, которое не встречается в привычной всем классической механике. Для своего определения оно требует введения нового параметра — температуры. В рамках феноменологической термодинамики понятие температуры определяется нулевым началом термодинамики (см. следующий раздел). Для дальнейшего нам удобно воспользоваться известным выражением, связывающим температуру со средней кинетической энергией частиц системы:

$$\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (1)$$

Здесь m — масса частиц, составляющих систему, k — постоянная Больцмана, T — температура, \bar{v}^2 — средний квадрат скорости частиц. Из этого соотношения следует, что температура является функцией мгновенного распределения скоростей молекул, то есть функцией состояния системы. Она не зависит от предыстории системы и полностью определяется состоянием системы в данный момент времени.

Температура не единственная функция состояния. Любая физическая величина, имеющая определенное значение для каждого равновесного состояния системы, является функцией состояния и называется термодинамической величиной. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия и т.д.

Термодинамические величины или функции состояния — это тот язык, на котором разговаривает термодинамика. Напомним, что основными понятиями классической механики являются координаты

и импульсы составляющих ее частиц. Квантовая механика описывает процессы на языке волновых функций и т.д.

Термодинамика работает с функциями состояния, однако среди ее основных понятий имеются два – работа и теплота, – которым, вообще говоря, не соответствуют функции состояния.

Понятие работы перекочевало в термодинамику из механики и имеет тот же смысл. Например, при перемещении поршня в цилиндре с газом совершается работа dW , равная произведению силы F на перемещение dh : $dW = Fdh$. Сила, действующая со стороны газа на поршень сечения σ , $F = p\sigma$, где p – давление газа. Таким образом, $dW = p\sigma dh = p dV$, где dV – изменение объема газа в цилиндре при перемещении поршня на расстояние dh . Суммарная работа, совершенная системой при изменении объема от значения V_1 до значения V_2 , равна сумме всех элементарных работ на этом пути: $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$. Геометрическая интерпретация работы W имеет очень ясный смысл. На pV -графике работа, совершаемая системой, равна заштрихованной площади под кривой I на рис. 1. Если система переходит из состояния 1 в состояние 2 по другому пути, то и совершаемая работа будет другой, так что в общем случае работа, которую выполняет система, зависит от формы пути перехода между начальным и конечным состояниями. Таким образом, работа в термодинамике не является функцией состояния, а dW не есть полный дифференциал функции состояния. В этом отношении простейший случай, рассматриваемый в механике, когда работа не зависит от пути, исключителен. Подчеркнем, что, если бы работа вдоль замкнутого контура всегда была равна нулю, тепловые машины, в которых происходит превращение тепла в работу, были бы невозможны.

Понятие теплоты является более сложным. Физический смысл таких интуитивно ясных понятий, как теплота, нагревание, охлаждение, проще всего понять, если подойти к ним с исторических позиций. Физики XVIII и первой половины XIX столетия рассматривали теплоту как особое невесомое вещество, содержащееся в телах. Это вещество на-

зывалось теплородом и считалось, что общее количество его остается неизменным, то есть оно не могло быть ни создано, ни уничтожено. Нагревание тел объяснялось увеличением, а охлаждение – уменьшением теплорода. Основным понятием теории теплорода было количество теплоты. С точки зрения этой теории оно само собой вполне понятно и не нуждалось в определении.

Теория теплорода оказалась несостоятельной. Она не могла объяснить, например, простейшего явления – нагревания тел при трении. Хотя теория теплорода исчезла из обихода, понятие количества теплоты сохранилось. Терминология всегда более живуча, чем физические представления, сменяющие друг друга.

Термин “количество теплоты” неудачен. Им можно пользоваться только при условии, что ему дано ясное и четкое определение, поскольку понятие общего количества теплоты, содержащегося в системе, не имеет смысла. Можно лишь говорить о количестве теплоты, например в калориях, которое подводится к системе вполне определенным образом. Причем количество теплоты, передаваемое телу, будет зависеть от способа подвода. Например, необходимо затратить разное число калорий, чтобы нагреть одну и ту же массу газа на один градус, поддерживая постоянными или давление, или объем. Таким образом, количество теплоты, как и работа, не является функцией состояния. А количество теплоты, полученное телом dQ при бесконечно малом изменении его состояния, не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния.

С ЧЕГО НАЧИНАЕТСЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамика представляет собой классический пример аксиоматически построенной науки. В основе ее лежат несколько фундаментальных законов, которые являются обобщением нашего опыта и рассматриваются как аксиомы. В этом смысле термодинамика аналогична евклидовой геометрии. Чтобы подчеркнуть аксиоматический характер основных законов термодинамики и их общность, о них говорят как о началах термодинамики. Обычно выделяют четыре начала термодинамики. Приведем их в формулировке известного немецкого физика А. Зоммерфельда (1868–1951).

Температура как функция состояния (нулевое начало)

Существует функция состояния – температура. Равенство температур во всех точках есть условие равновесия двух систем или двух частей одной и той же системы. Свое название “нулевое начало” это положение получило по предложению Р. Фаулера, известного английского физика (1889–1944), учениками которого являются П. Дирак, Дж. Леннард-Джонс, Р. Пайерлс, Д. Хартри и др.

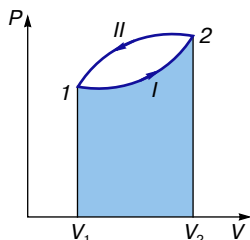


Рис. 1. Работа, совершаемая системой при переходе из состояния 1 в состояние 2 вдоль пути I

Чтобы яснее представить смысл нулевого начала, можно исходить из другого предположения (аксиомы), достаточно очевидного с физической точки зрения. Будем считать, что если системы A и B и B и C находятся в тепловом равновесии, то системы A и C также находятся в тепловом равновесии между собой (закон транзитивности теплового равновесия). Пусть состояние каждой из систем A , B и C характеризуется давлением p и объемом V . Когда мы говорим, что между двумя системами существует равновесие, то это значит, что объем и давление одной системы связаны с объемом и давлением другой системы. Таким образом, для трех систем в равновесии существуют три функциональных соотношения:

$$F_1(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0,$$

$$F_2(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0,$$

$$F_3(p_C, V_C, p_B, V_B) = 0.$$

Эти соотношения удовлетворяются, если каждую функцию представить в виде

$$F_1 = f_A(p_A, V_A) - f_B(p_B, V_B),$$

$$F_2 = f_A(p_A, V_A) - f_C(p_C, V_C),$$

$$F_3 = f_B(p_B, V_B) - f_C(p_C, V_C).$$

Если теперь одну из систем, например A , использовать как термометр, то значение функции $f_A(p_A, V_A) = \Theta$ можно рассматривать как эмпирическую температуру. Сами же уравнения $f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C) = \Theta$ называются уравнениями состояния. В случае идеального газа это уравнение Клапейрона–Менделеева.

Необходимо подчеркнуть произвол в выборе определенной шкалы температур. Из предыдущего ясно, что за температуру можно было бы принять не только Θ , но и любую функцию Θ . Действительно, в обиходе используются несколько температурных шкал: шкалы Цельсия, Фаренгейта, Кельвина. Выбор Θ в качестве температуры соответствует абсолютной термодинамической шкале температур, или шкале Кельвина (В. Томсон, 1848).

На первый взгляд может показаться, что нулевое начало (или закон транзитивности) очевидно, но это совсем не так. Кусок янтаря, который потерял шерсть, будет притягивать нейтральный шарик из бузины C . Так же будет себя вести и другой кусок янтаря B , но два куска янтаря не будут притягиваться друг к другу.

Физический смысл температуры наиболее отчетливо проявляется, если рассмотреть молекулярно-кинетическую картину теплового движения. В условиях равновесия, как мы уже говорили, средняя энергия теплового движения связана с температурой (см. (1)). Таким образом, температура выступает как мера средней энергии теплового движения молекул.

Подчеркнем одно важное обстоятельство. Любой вывод, приводящий к введению температуры,

относится к термодинамическому равновесию. Поэтому температура определена только для состояний равновесия. Простейшие неравновесные системы можно описывать с помощью понятия температуры, если ее относить к отдельным компонентам системы. Например, в разреженном газе, в котором происходит электрический разряд, можно говорить отдельно о температуре электронов и температуре ионов. Для системы в состояниях, сильно отличающихся от состояния равновесия, понятие температуры вообще теряет смысл. Так, например, нельзя говорить о температуре газа во фронте сильной ударной волны или газа, подвергнутого воздействию мощного лазерного излучения.

Закон сохранения энергии (первое начало)

Каждая термодинамическая система обладает характеристической функцией состояния – энергией. Эта функция состояния возрастает на величину сообщенного системе тепла dQ и уменьшается на величину совершенной системой внешней работы dW . Для изолированной системы справедлив закон сохранения энергии.

Первое начало термодинамики, которое можно записать в виде

$$dU = dQ - dW,$$

определяет, как уже говорилось, новую функцию состояния – энергию или, точнее, внутреннюю энергию U . Под внутренней энергией подразумевается энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т.д.) и энергию взаимодействия этих частиц. Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях во внутреннюю энергию не входят. Для изолированной системы, то есть для системы, не обменивающейся с окружающей средой ни веществом, ни энергией $dU = 0$ и, следовательно, $U = \text{const}$, то есть имеет место закон сохранения энергии. Подчеркнем, что закон сохранения энергии в изолированной системе справедлив независимо от того, находится система в равновесии или нет.

Слово “энергия” можно найти уже в трудах Аристотеля, однако термин “внутренняя энергия” был введен В. Томсоном (1852) и Р.Ю. Клаузиусом (1876). Приставка “эн” означает емкость, содержание, а корень “эрг” аналогично единице с тем же названием происходит от слова “работа”.

Закон сохранения энергии или первое начало термодинамики связаны преимущественно с тремя великими именами: Ю. Майер (1814–1878), Г. Гельмгольц (1821–1894) и Дж. Джоуль (1818–1889). Отметим, что работа Майера о сохранении энергии “Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur” была послана в журнал “Poggendorf Annalen”, но не

была там опубликована. В 1842 году Л. Либиг опубликовал ее в своем журнале “Annalen der Chemie und Pharmacie”, где в течение многих лет она оставалась незамеченной.

Заметим, что редактор журнала “Poggendorf Annalen” (или, точнее, “Annalen der Physik”) известный немецкий физик И.Г. Поггендорф (1796–1877) отказался печатать в своем журнале не только работы Майера 1841–1845 годов, но и работу Гельмгольца 1847 года. К сожалению, такие казусы в физике встречаются и сегодня.

Энтропия и энергия (второе начало)

Второе начало термодинамики связано с именами С. Карно, В. Томсона (Кельвина) и Р. Клаузиуса. Работа Карно проложила дорогу, по которой Томсон и Клаузиус пришли в 50-е годы прошлого столетия ко второму началу. В формулировке А. Зоммерфельда оно гласит: “Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния, называемой энтропией. Энтропия вычисляется следующим образом. Система переводится из произвольно выбранного начального состояния в соответствующее конечное состояние через последовательность состояний равновесия; вычисляются все подводимые при этом к системе порции тепла dQ , делится каждая на соответствующую ей абсолютную температуру T , и все полученные таким образом значения суммируются (первая часть второго начала термодинамики). При реальных (неидеальных) процессах энтропия изолированной системы возрастает (вторая часть второго начала термодинамики)”. Под реальными (неидеальными) процессами Зоммерфельд подразумевает необратимые (неравновесные) процессы.

Второе начало термодинамики вводит в рассмотрение новую функцию состояния – энтропию. Термин “энтропия” предложен Клаузиусом (1865), он образован от греческого слова *entropia* – изменение и означает поворот, превращение.

Если обозначить энтропию через S , то в соответствии с первой частью второго начала приращение энтропии

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2)$$

Если подставить таким образом определенную энтропию в выражение для первого начала термодинамики, то получится соотношение

$$dU = TdS - dW, \quad (3)$$

которое известно в литературе как соотношение Гиббса. Это фундаментальное уравнение объединяет первое и второе начала, и в нем по существу заключена вся равновесная термодинамика.

Вторая часть второго начала утверждает, что энтропия адиабатически изолированной системы может только возрастать, то есть для необратимых процессов $dS > 0$. Простейшим примером необрати-

мого адиабатического процесса может служить расширение газа в вакуум. В реальном процессе $dQ = 0$. Однако, чтобы подсчитать изменение энтропии, надо в соответствии со вторым началом придумать произвольный обратимый процесс. В таком процессе $dQ \neq 0$, поэтому энтропия конечного состояния оказывается больше энтропии начального.

Таким образом, второе начало термодинамики устанавливает определенное направление течения процессов в природе. Английский астрофизик А. Эддингтон говорит о стреле времени. В механической картине мира это избранное направление отсутствует.

Чтобы понять термодинамический смысл энтропии, целесообразно проанализировать взаимоотношение энергии и энтропии. В какой связи находятся энтропия и энергия? Для ответа на этот вопрос А. Зоммерфельд приводит в своем курсе теоретической физики небольшую заметку Роберта Эмдена, опубликованную в английском журнале “Nature” (“Природа”) в 1938 году. Воспроизводим ее текст. «Почему мы топим зимой? Неспециалист ответит: чтобы сделать комнату теплее; знаток термодинамики выразится, возможно, таким образом: чтобы подвести недостающую энергию. В таком случае правым окажется профан, а не ученый.

В соответствии с фактическим положением вещей предположим, что давление воздуха в комнате всегда равно атмосферному. В обычных обозначениях энергия единицы массы воздуха в комнате (аддитивной константой пренебрегаем)

$$U = c_V T$$

и, следовательно, энергия единицы объема $U_1 = c_V \rho T$ или, учитывая уравнение состояния, $P/\rho = RT/\mu$, $U_1 = c_V \mu P/R$. Для воздуха при атмосферном давлении $U_1 = 0,0604$ кал/см³. Следовательно, количество энергии в комнате не зависит от температуры и целиком определяется барометрическим давлением. Вся энергия, которую мы вводим в комнату при отоплении, уходит через поры в стенах наружу.

Я приношу бутылку красного вина из холодного погреба, и она принимает температуру теплой комнаты. Она становится теплее, однако внутренняя энергия ее увеличивается за счет наружного, а не комнатного воздуха.

Почему же мы все-таки топим? По той же самой причине, по которой жизнь на Земле была бы невозможна без солнечного излучения. При этом дело заключается не в падающей энергии. Последняя будет снова переизлучена вплоть до пренебрежимо малой доли, подобно тому как человек не меняет своего веса несмотря на принятие пищи. Условия нашего существования требуют известной температуры, и, чтобы ее поддерживать, используется не увеличение энергии, а понижение энтропии.

Будучи студентом, я с пользой прочел небольшую книгу Ф. Вальда “Царица мира и ее тень”.

Имелись в виду энергия и энтропия. Достигнув более глубокого понимания, я пришел к выводу, что их надо поменять местами. В гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит».

Наиболее глубоко смысл энтропии вскрывается при статистической интерпретации энтропии. В соответствии с принципом Больцмана энтропия связана с вероятностью состояния системы соотношением

$$S = k \ln W.$$

Здесь k – постоянная Больцмана, а W – термодинамическая вероятность, равная числу различных способов, которыми можно задать фиксированное макросостояние газа.

По Больцману, возрастание энтропии при необратимых процессах есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к более вероятным, при этом состояние равновесия выступает как наиболее вероятное.

Обсуждая принцип Больцмана, А. Зоммерфельд пишет: «Высеченная на памятнике Больцману на Венском кладбище эта формула парит на фоне облаков, плывущих над могилой великого Больцмана. Неважно, что сам Больцман никогда не писал этой формулы. Это сделал Планк в первом издании лекций по теории теплового излучения (1906). Планку же принадлежит введение постоянной k . Сам Больцман говорил только о пропорциональности между энтропией и логарифмом вероятности состояния. Термин “принцип Больцмана” был введен Эйнштейном».

Формулировка второго начала термодинамики – одно из важнейших достижений физики XIX века. В своей Нобелевской лекции 1977 года И. Пригожин говорил: “В истории науки второй закон термодинамики сыграл выдающуюся роль, далеко выходящую за рамки явлений, для объяснения сущности которых он был предназначен. Достаточно упомянуть работы Больцмана в области кинетической теории, разработку Планком квантовой теории излучения и Эйнштейном теории спонтанной эмиссии; в основе всех этих достижений лежит второй закон термодинамики”. Далее И. Пригожин пишет, имея в виду применение второго начала к неравновесным процессам: “... хочу обратить Ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном понимании этого понятия. Действительно, единственное, что второй закон точно говорит о производстве энтропии, – знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства. Это обстоятельство –

одна из главных причин того, почему применение термодинамики по существу ограничено анализом равновесных процессов”.

В отличие от первого начала второе начало термодинамики в форме уравнения Гиббса справедливо только для обратимых процессов. Для неравновесных процессов второе начало сформулировано в виде неравенства $dS \geq 0$, означающего, как уже говорилось, что для изолированной системы энтропия не может убывать. Обычно говорят о скорости возникновения энтропии $\sigma = dS/dt$ или, сокращенно, о производстве энтропии, записывая второе начало термодинамики в виде

$$\sigma \geq 0.$$

Несмотря на чрезвычайно важную информацию, содержащуюся в этом неравенстве, она недостаточна по двум причинам. Во-первых, мало только знать, что энтропия возрастает. Надо установить источники возникновения энтропии и их мощность, то есть найти скорость возрастания энтропии (величину σ). Во-вторых, общая формулировка второго начала не говорит, что же происходит в неизолированных (открытых) системах, способных обмениваться веществом и энергией с окружающей средой. Решение всех этих вопросов требует более детальной формулировки второго начала для неравновесных процессов, что и сделано в термодинамике необратимых процессов.

Тепловая теорема Нернста (третье начало)

Энтропия определяется через ее дифференциал dS (см. равенство (2) или уравнение Гиббса (3)). Поэтому сама величина S_0 определена лишь с точностью до определенной постоянной S_0 . Поскольку обычно имеют дело с разностью энтропий в различных состояниях (как в механике с разностью энергий), то сама по себе эта неопределенность несущественна. Однако среди функций состояния кроме температуры T , энергии U и энтропии S имеются и такие, которые содержат произведение TS . Например, при изучении химических реакций важную роль играют такие функции состояния, как свободная энергия $F = U - TS$ или потенциал Гиббса $\Phi = U + pV - TS$. Поскольку в эти функции входит произведение TS , в них остается неопределенной уже линейная функция температуры $TS_0 + \text{const}$, которая не исчезает, если рассматривается разность термодинамических потенциалов в двух состояниях с различными температурами. Следовательно, без конкретизации S_0 результативность применения функций состояния в термодинамике становится иллюзорной.

Таким образом, возникает вопрос об абсолютном значении энтропии. Как всегда при постановке фундаментальных вопросов, природа дает математически наиболее удовлетворительный и самый простой ответ. Он заключается в тепловой теореме

Нернста, которая в формулировке Планка сводится к утверждению: *при абсолютном нуле температуры энтропия принимает значение S_0 , не зависящее от давления, агрегатного состояния и других характеристик вещества. Эту величину можно положить равной нулю.* Тепловая теорема была сформулирована Нернстом в начале текущего века (Вальтер Герман Нернст, немецкий физикохимик (1864–1941), Нобелевская премия по физике 1920 года). Она не вытекает из первых двух начал, поэтому в силу своей общности с полным правом может рассматриваться как новый закон природы – третье начало термодинамики. В отличие от нулевого, первого и второго начал теорема Нернста не вводит в термодинамику новой функции состояния, однако именно она делает функции состояния численно определенными и практически полезными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теорема Нернста, как уже говорилось во введении, завершила построение классической термодинамики. Термодинамика смогла перейти к проблемам сегодняшнего дня, решение которых привело к созданию новой области – неравновесной термодинамики.

Хотя область применения классической термодинамики установлена и известны принципы, лежащие в ее основе, однако в самой равновесной термодинамике еще остаются области, которые

требуют дальнейшего развития. Сюда относятся термодинамика реальных тел (сжатых газов, жидкостей, кристаллов), термодинамика дисперсных систем, термодинамика химических процессов в расплавах, концентрированных растворах, сильно сжатых газовых фазах, термодинамика оптических явлений и т.д. Предсказать все многочисленные пути развития равновесной термодинамики невозможно. Они диктуются потребностями техники, прогресс которой труднопредсказуем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Осипов А.И.* Самоорганизация и хаос. М.: Знание, 1986. 64 с.
2. *Осипов А.И.* Неравновесный газ. М.: Знание, 1984. 64 с.
3. *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 480 с.

* * *

Алексей Иосифович Осипов, доктор физико-математических наук, профессор кафедры молекулярной физики и физических измерений физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов – физико-химическая кинетика, физическая гидро- и газодинамика. Автор свыше 180 работ, в том числе десяти монографий.